

Рис. 1.  $E^*_{U(III)/U(V)}$  в расплавах хлоридов щелочных металлов.

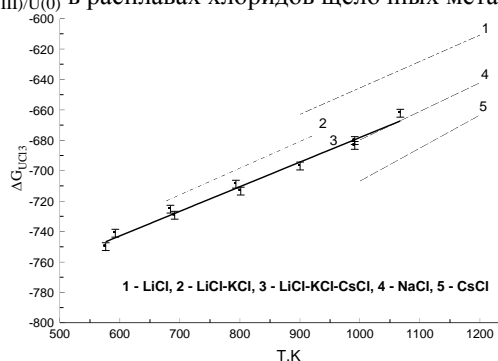


Рис. 2.  $\Delta G^*_{UCl3}$  в хлоридных расплавах различного катионного состава.

## ПОЛУЧЕНИЕ НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ НАНОРАЗМЕРНЫХ ОКСИКАРБИДОВ И КАРБИДОВ ТИТАНА

*Давыдов Д.А.*

Институт химии твердого тела УрО РАН  
620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, д. 91

К текущему времени вопрос о влиянии наносостояния на свойства, структуру сильно нестехиометрических карбидных и оксидных фаз переходных металлов IV и V подгрупп и фазовые равновесия в области их существования освещен очень слабо. Несмотря на то, что существует множество публикаций посвященных исследованию карбидов и оксидов, только очень малая их доля посвящена исследованию именно нанокристаллического состояния [1]. В разработке новых методов синтеза

имеет смысл отталкиваться от уже апробированных и хорошо разработанных методов используемых в смежных областях. В приложении к нанокристаллическим нестехиометрическим карбидам и оксикарбидам титана речь может идти о двух методах, твердофазного спекания в вакууме и химического синтеза из соединений в которых есть связь металл-углерод.

В данной работе разработан метод получения наноструктурированных нестехиометрических оксикарида и карбида титана, позволяющий регулировать средний размер частиц и состав получаемого соединения. Синтез осуществлён в две стадии из металлического титана и щавелевой кислоты. Каждая из стадий позволяет достигнуть одну из заданных характеристик соединения. На первой стадии реакции происходит получение частиц заданного размера – это реакция металлического титана  $Ti$  и щавелевой кислоты  $(COOH)_2$ , в водном растворе при нагревании. Выбор в качестве промежуточного продукта реакции соли щавелевой кислоты обусловлен тем, что в реакциях взаимодействия металлов с уксусной кислотой фактически все соли имеют размер частиц  $\sim 100$  нм [2]. Установлены особенности протекания реакции. Описаны условия наиболее полного протекания реакции. По качественным реакциям, по результатам инфракрасной спектроскопии, а так же с использованием рентгеновской дифракции найдены и аттестованы продукты реакции. Результатом этой реакции является получение частиц оксалата титана (III)  $Ti_2(COO)_3$ .

На второй стадии происходит получение соединения заданного состава, при фиксированном размере частиц, полученных на первой стадии синтеза. Это реализуется методом высокотемпературного твердофазного синтеза в вакууме, где в качестве реагентов используются наноразмерный оксалат титана (III) и сажа, которая является источником углерода, для восстановления оксалата до оксикарида или карбида титана.

Этим методом были получены порошковые образцы оксикарида титана. В дальнейшем они были изучены методом рентгеновской дифракции, которая показала, что синтезированный оксикарид титана с кубической решёткой типа  $B1$  средний размер частиц не более 50 нм. В процессе высокотемпературного вакуумного синтеза размер частиц сохраняется в нанометровом диапазоне. Новый метод открывает возможность для синтеза нестехиометрического карбида титана, причём он может быть получен как из оксикарида титана, так и минуя стадию получения оксикарида титана, напрямую, восстановлением из оксалата титана до наноструктурированного карбида с заданной стехиометрией.

1. Гусев А. И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М.: Наука – Физматлит, 2005. 416 с.

2. Петрунин В.Ф., Рябев Л.Д. Состояние и перспективы развития проблемы «Ультрадисперсные (нано-) системы» // Физикохимия ультрадисперсных систем. Сборник научных трудов IV Всероссийской конференции. М.: МИФИ, 1999. 336 с. С. 18-22.

*Работа поддержана проектом РФФИ № 12-08-31497.*

## **СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ТРАНСПОРТНЫХ СВОЙСТВ КОМПОЗИТНЫХ ФАЗ НА ОСНОВЕ $\text{Me}_2(\text{WO}_4)_3$ (Me – Sc, Al) и $\text{WO}_3$**

*Ждановских В.О., Карапетян А.В., Вяткин И.А.*

Уральский федеральный университет  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

В работе изучены концентрационные зависимости проводимости и чисел переноса ионных носителей заряда в эвтектических композитах типа «вольфрамат Me -  $\text{WO}_3$ ».

Эвтектические композиты  $\{\text{Me}_2(\text{WO}_4)_3 \cdot x\text{WO}_3\}$  (Sc, In) продемонстрировали иной характер изменения проводимости и её природы с составом (рис.1), в отличие от родственных систем на основе вольфраматов двухвалентных металлов (рис. 2). При добавке  $\text{WO}_3$  ( $x < 0,7$ )  $\sigma$  не зависит от состава и является ионной -  $\Sigma t_{\text{ion}} \approx 1$ , рис.2. При  $x \approx 0,7$   $\sigma$  становится смешанной, при  $x > 0,7$  является электронной -  $t_e \approx 1$  и возрастает с увеличением  $x$ . По топологии строения эти композиты отнесены к статистическому распределенному типу. Экспериментально, в контактном отжиге сборки  $\text{WO}_3|\text{Me}_2(\text{WO}_4)_3$ , установили, что  $\text{WO}_3$  растекается по поверхности  $\text{Me}_2(\text{WO}_4)_3$ , однако в отличие от  $\{\text{MeWO}_4 \cdot x\text{WO}_3\}$ , на интерфейсах не образуется неавтономная фаза MeW-s, обладающая высокой  $\sigma_{\text{ion}}$  или она крайне неустойчива. Поэтому в интервале  $x \leq 0,7$  проводимость не меняется с составом.

В работе рассматривались композиты на основе  $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$  и  $\text{WO}_3$ . Результаты проводимости композитов на основе  $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$  и  $\text{WO}_3$  исследовались в ранее написанных работах. Для подтверждения исследованных транспортных свойств и морфологии композитных систем на основе вольфраматов трех валентных металлов, были так же получены композиты на основе  $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$  и  $\text{WO}_3$ .

Далее были изучены зависимости общей проводимости для  $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ ,  $\text{WO}_3$  и композитов состава  $\{\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3 - x \text{WO}_3\}$ , где  $x = 10 \dots 80$  %. На основе полученных данных о температурных зависимо-